BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-273087

(43)Date of publication of application: 04.12.1991

(51)Int.Cl.

C09K 11/06 C08G 61/02 C08G 61/12 C08G 73/00 H05B 33/14

(21)Application number : 02-075225

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

22.03.1990

(72)Inventor: NAKANO TSUYOSHI

DOI HIDEJI

NOGUCHI MASANOBU ONISHI TOSHIHIRO

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

PURPOSE: To obtain a thin organic electroluminescent element readily by spin coating or casting, by employing as a charge transfer material a specific conductive polymer in which aromatic rings and bonding groups are alternately combined.

CONSTITUTION: In an organic electroluminescent element in which a luminescent layer and a charge transfer layer are provided between a pair of electrodes, at least one of which being transparent or translucent, a conductive polymer having a repeating unit represented by Ar–B transparent or translucent, a conductive polymer having a repeating unit represented by Ar–B (Ar: an aromatic hydrocarbon group with 6 or more carbon atoms or a heterocyclic aromatic hydrocarbon group with 4 or more carbon atoms; B: CH=CH or NH) is employed for the charge transfer layer. Examples of such conductive polymer include poly–p– phenylenevinylene, poly–2,5–dialkyl–p–phenylenevinylene, poly–2,5–dialkoxy–p– phenylenevinylene, poly–2,5–thienylenevinylene and polyaniline.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

®日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

49公開 平成3年(1991)12月4日

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-273087

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	
C 09 K 11/06 C 08 G 61/02 61/12 73/00 H 05 B 33/14	NLF NLJ NTB	7043-4H 8215-4 J 8215-4 J 8830-4 J 8815-3K	

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

6発明の名称 有機エレクトロルミネツセンス素子

②特 願 平2-75225

20出 **夏** 平 2 (1990) 3 月22日

個発	明	者	中 野		強	茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
⑩発	明	者	土居	秀	=	茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
@発	明	者	野口	公	信	茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
⑫発	明	者	大 西	敏	博	茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
勿出	願	人	住友化学工業株式会社			大阪府大阪市中央区北浜 4丁目 5番33号
倒代	理	人	弁理士 諸	石 光	凞	外1名

明細書

1. 発明の名称

有機エレクトロルミネッセンス素子

2. 特許請求の範囲

(I) 少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に発光層および電荷輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、電荷輸送層として一般式 (I)

 $-Ar - B - \qquad (I)$

Ar: 炭素数 6 以上の芳香族炭化水素基、また は炭素数 4 以上のヘテロ環芳香族炭化水 素基、

B:-CH=CH-基あるいは-NH-基

で示される繰り返し単位を有する導電性高分子を 用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子

(2) 導電性高分子がポリーp - フェニレンビニレン、ポリー2,5-ジアルキル-p - フェニレンビニレン、ポリー2,5-ジアルコキシーp - フェニレンビニレン、ポリー2,5-チエニレンビニレンま

たはポリアニリンである請求項1記載の有機エレ クトロルミネッセンス素子

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものであり、詳しくは、作製方法が簡便で安価な各種表示装置の発光体として用いられる有機エレクトロルミネッセンス素子と、その作製方法に関するものである。

〔従来の技術〕

有機蛍光材料を用いたエレクトロルミネ・セス ス素子(以下EL素子という)は、無機ELの無機とこれで、駆動電圧が低くて輝度が高るといううなという。などのう特との発光も容易に得ることができるというがあり、多くの試みが報告されていた。しかに入っては、である、電極か発光層に感光体としては、有機物発光層に感光体としては、有機物発光層に感光体としてはいいた有機物正孔輸送材料を積層したを実 現させた(特開昭59-194393号公報)。さらに、 それ以後、有機物電子輸送材料と有機物正孔輸送 材料で有機物発光層を挟み込んだ3層構造の素子 〔ジャパン・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス(Jpn. J. Appl. Phys.)27、L269(1988)〕 や、発光層に種々の色素をドーピングすることに より種々の色のEL発光素子が作製されている 〔ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス (J. Appl. Phys.)第65巻、3610頁(1989年)〕。 〔発明が解決しようとする課題〕

これまで報告されてきた有機物EL素子は発光 層や電荷輸送層を真空中で蒸着することにより、 作製されていた。しかしながら、真空蒸着法では 大量生産に向かず、また大面積の素子を作製する には限度がある。また、EL素子をLCDなどの 非発光性のバックライト照明として用いる場合、 大面積化の要求は大きく大量生産も必要である。

それに関して、ポリビニルカルパゾールを代表 とした高分子半導体にペリレンやトリフェニルブ タジェンなどの蛍光物質を分散させたものをスピ ンコーティングしてEL素子の発光層にする試みがある(Polymer., 24, 748(1983))が、膜の強度 や均一な発光面を得るのに問題がある。

[課題を解決するための手段]

本発明者らは、導電性高分子の応用について鋭 意検討した結果、共役鎖が十分に長いものは、キャリアの移動度が高く、スピンコーティング法や キャスティング法等によって簡便に薄膜化が可能 な電荷輸送材料として用いることができることを 見い出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に発光層および電荷輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、電荷輸送層として一般式(I)

$$-Ar-B- \qquad (I)$$

Ar: 炭素数 6 以上の芳香族炭化水素基、また は炭素数 4 以上のヘテロ環芳香族炭化水 素基、

B:-CH=CH-基あるいは-NH-基で示される繰り返し単位を有する導電性高分子を

用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

以下に本発明によるEL素子について詳細に説明する。

本発明に用いる一般式 (I) に示す導電性高分子は、芳香環と結合基が交互に結合した高分子である。但し、電荷輸送材として用いる場合には、 比較的共役鎖長の長いものが好ましい。

導電性高分子の合成法としては特に限定されないが、例えば次に述べるようないくつかの方法を 用いることができる。

特開平1-254734号公報に記載されているスル ホニウム塩分解法では一般式(Ⅱ)

(Arは炭素数 6 以上の芳香族炭化水素基、または炭素数 4 以上のヘテロ環芳香族炭化水素基、R¹, R²は炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基、X² は対イ・オンを表す。)

で示されるモノマーを水溶液中、0℃付近でアルカリと反応させることにより得られる、側鎖にスルホニウム塩を有する高分子中間体、あるいはそれをアルコール溶媒と反応させて得られる、アルコキシ基を側鎖に有する高分子中間体を熱処理することにより一般式(I)に示される導電性高分子を得ることができる。

特開昭59-199746号公報に記載の脱ハロゲン化法では一般式(Ⅲ)

$$X_1 - CH_2 - Ar - CH_2 - X_1$$
 (\square)

(Ar は上記と同様なものを表し、Xiはハロゲンを表す。)で示されるジハロゲン化合物を溶液中で t ープトキシカリウム等のアルカリにより縮合することにより、導電性高分子を得ることができる。

また、本発明に用いる一般式(I)の導電性高分子の内でBがピニレン基の場合は、炭素数 6 以上の芳香族炭化水素、または炭素数 4 以上のヘテロ環芳香族炭化水素であり、具体的にはArが無置換のものは p - フェニレン、2.5 - ジアルキルー

p - フェニレン、2,5-ジアルコキシ-p-フェ ニレン、2,5-チエニレン、2,6-ナフタレンジイ ル、5,10-アントラセンジイルが例示され、好ま しくはpーフェニレンである。また、核置換芳香 族炭化水素基としては炭素数1~22の炭化水素基 または炭素数1~22のアルコキシ基を1ないし2 個核置換したものが好適に用いられる。置換基で ある炭素数1~22の炭化水素基置換基としてはメ チル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘ キシル、ヘプチル、オクチル、ラウリル、オクタ デシル基などが例示される。また、炭素数1~22 のアルコキシ基としてはメトキシ、エトキシ、ブ ロピルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、 ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ラウリルオキ シ、オクタデシルオキシ基等が例示される。核置、 換芳香族基について、より具体的にはモノメチル - p - フェニレン、モノメトキシーp - フェニレ ン、2,5-ジメチルーローフェニレン、2,5-ジメ トキシーp-フェニレン、モノエチル-p-フェ ニレン、2,5-ジエトキシーローフェニレン、2,5

- ジエチルー p - フェニレン、モノブチルー p - フェニレン、モノブトキシー p - フェニレン、モノブトルー p - フェニレン、2,5-ジブトキシー p - フェニレン、2,5-ジペプチルー p - フェニレン、2,5-ジオクチルー p - フェニレン、2,5-ジオクトキシー p - フェニレン、2,5-ジラウリルー p - フェニレン、2,5-ジステアリルー p - フェニレン、2,5-ジステアリルー p - フェニレン、2,5-ジステアリルオキシー p - フェニレン等が例示される。

また、炭素数 4 以上のヘテロ環芳香族炭化水素 基としては複素 5 員環が好ましく、2,5ーチエニレン、2,5ーフランジイル、2,5ーピロールジイル あるいはそれらの3位かつ/あるいは4位への置 換体が例示される。より好ましくは、2,5ーチエニレン、3 - C_{1~22}アルキルー2,5ーチエニレンである。

最も好ましくはArが p - フェニレン、2,5-ジC₁₋₁ アルキル-p-フェニレン、2,5-ジC₁₋₁

アルコキシーp - フェニレン、2,5- チエニレンである。

本発明に使用の導電性高分子のうちで、BがーNHーの場合はスピーリンとはアニリンにはいるの方法ではないなどではないなどではない。ボリアニリンとで重ななが好になる。ボリアニリンとである。ボリアニリンとでが好い。ボリアニリンとでが明いることができない。というジンなどが用いることができない。

上記の高分子中間体または導電性高分子を薄膜化する方法としてはスピンコート法、その分子はなどの方法で均一な薄膜を得るには、その分子量は十分高いことが必要である。重合度は5以上であり、より好ましくは、重合度10~50000である。具体的にはゲルペーミエシクロマトグラフィーによる分子量測定にお解解出位置以前に溶出する高分子量を有するものが効果的である。

熱処理時間については、側鎖の脱離反応が起このいては、側鎖の脱離反応が起このであれば特には30分~8時間を開発を受けるののでは、一般のでするののでは、一般のですが起このです。、一般のでは、一般のでは、Mr、 He等の不活性媒体であってもよい。

本発明のEL素子の構造を第1図に示す。EL 素子の製造程で用いる透明な薄膜電極としては 導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用 いられる。この電極の材料として具体的には、イ ンジウム・スズ・オキサイド(ITO)酸化スズ (NESA)、Au、Pt、Ag、Cu等が用いられ、膜厚と しては50人~1μm 程度、好ましくは100人~500 人程度であり、作製方法としては、真空蒸着法、

また、電荷輸送暦と発光暦は(発光層/電荷輸送暦)または(電荷輸送暦/発光暦)という2暦の組み合わせの他に、(電荷輸送暦/発光暦/電荷輸送暦)という3層の組み合わせの構造をとることもできる。3層の場合の2つの電荷輸送暦は異なった材料であってもよい。

すなわち、本発明の有機EL素子の構造の一例 (電荷輸送層/発光層/電荷輸送層)を具体的に 示すと第1図のように、透明基板1上に透明電極 2を設け、さらにその上に電荷輸送層3、発光層 スパッタリング法、メッキ法などが用いられる。

導電性高分子の電荷輸送層を作製する際、一般式(I)で示される導電性高分子あるいはその高分子中間体の溶液を電極上にスピンコーティング法、キャスティング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等を用いて薄膜化する。 膜厚としては、50 Å~10 μ m、電流密度を上げて発光効率を上げるために好ましくは100 Å~1 μ m である。

なお、高分子中間体を薄膜化した場合は、その 後に熱処理を行って導電性高分子に変換させる。

また、導電性高分子に従来の電子写真で電荷輸送材料として使用されている材料を混合して用いてもよい。これらの電荷輸送材料としてトリフェニルアミン系等が例示される。

本発明において使用の発光磨としては特に限定されず、例えば特開昭57-51781、同59-194393 号公報に記載されているもの等、公知のものが使 用可能である。

本発明において、発光層、電荷輸送層は、それ

4、電荷輸送層3および電極5を設けた構造を有している。

本発明のEL素子の製造過程で用いる電子注入 陰極材料としては、AI、In、Mg、Mg-Ag合金、In -Ag合金、グラファイト薄膜等のイオン化エネル ギーの小さい金属が用いられる。膜厚としては、 50Å~1μmの素子をできる限り薄くするために 好ましくは500Å~1000Åで、作製方法としては 真空蒸着法、スパッタリング法等が用いられる。 〔発明の効果〕

本発明のEL素子における電荷輸送層の材料はは熱的に安定であり、導電性高分子あるいはその中間体が有機溶媒に可溶であり賦形性に富み、素子作製が容易に行える。

本発明によるEL素子によれば、バックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の装置としての好適に使用される。

〔実施例〕

下記に本発明の実施例を示し、さらに詳しく説 明する。ただし、本発明は以下の実施例によって 何ら制限されるものではない。 実施例 I

モレキュラー・クリスタルス・アンド・リキッ ド・クリスタルス (Mol. Cryst. Liq. Cryst.) パー ト E . 119. 173~180頁(1985)に記載の方法に従い、 過硫酸アンモニウムを酸化剤としてアニリンを化 学酸化重合してポリアニリン(以下PAn)を得 た。その後、水酸化ナトリウム水溶液処理、洗浄、 乾燥し、N.N-ジメチルホルムアミド (DMF) に溶解させた。ITO薄膜をスパッタリングによ って200人の厚みで付けたガラス基板にPAnの DMF溶液を回転数2000rpmのスピンコーティン グ法により200人の厚みで塗布した。その後、200 ℃で2時間乾燥した。次いでその上にペリレンを 蒸着法によって作成した。蒸着のときの真空度は 5×10-6Torrでペリレンの膜厚は1800Aであった。 さらにその上にアルミニウム電極を蒸着してEL 素子を完成させた。この素子に電圧45Vを印加し たところ、電流密度42mA/cm²の電流が流れ、輝度 は電流密度に比例していた。 実施例 2

特開平1-9221 号公報に記載の方法に従い、2,5-チェニレンジスルホニウムプロミドをアルカリで重合し、メタノールと反応させてポリー2,5-チェニレンビニレン(PTV)の中間体であるポリー2,5-チェニレンーメトキシエチレンを得た。ITO薄膜をスパッタリングによって200人の厚みで付けたガラス基板に、得られたPTV中間体のDMF溶液を回転数2000rpmのスピンコーティング法により700人の厚みで塗布した。その後、N₂中で200℃、2時間熱処理した。熱処理することによりPTV中間体の膜厚は400人に減少していた。ここで、赤外吸収スペクトルを測定したところ1100cm⁻¹の中間体特有の吸収ピークがなっていたことから、PTV構造を確認し、電荷輸送材料とした。

次に、特開平 I -79217の記載の方法に従い、2,5-ジヘプチルオキシーp-キシリレンブロミドをt-ブトキシカリウムで縮重合して、ポリー2,

5-ジヘプチルオキシーpーフェニレンビニレン (HO-PPV) を得た。このクロロホルム溶液を上記ITO上に塗布したPTV薄膜上に回転数 2000rpmのスピンコーティング法により1000人の厚みで塗布し、発光材料とした。さらに、その上にAI電極を蒸着によって1000人の厚みで作製した。ITO電極、AI電極には銀ペーストで端子をとり、エポキシ樹脂で固定した。

0.11cd/m² の紫色のEL発光が観察された。輝度

作製した 2 層積層型素子に電圧 35 V を印加したところ、7mA / cm²の電流密度で、輝度 0.12 cd/m²の黄橙色の発光が観察された。発光スペクトルのピーク波長は 580 nmで、H O - P P V スピンコート薄膜の蛍光のスペクトルと一致していた。また、発光強度は電流密度に比例して増加した。実施例 3

特開昭59-199746号公報の記載に従い、pーキシリレンーピス(ジエチルスルホニウムブロミド)を水溶液中、水酸化ナトリウム水溶液を滴下して重合し、ポリーpーフェニレンピニレン(以下 P P V)の中間体であるポリーpーフェニレンビニ

レン・ビス(ジエチルスルホニウムプロミド)エチレン(以下PPV中間体)水溶液を得た。実施例2においてPTVの中間体のかわりに、得られたPPV中間体を用いて製膜した。製膜条件は、PPV中間体水溶液を回転数2000rpmのスピンコーティング法により600人の厚みで塗布した。その後、PPV中間体スピンコート膜を370℃で2時間熱処理しPPV薄膜とした。熱処理後の膜では300人であった。PPV構造への変化は赤外吸収スペクトルの変化により確認した。これを電荷はしてHO-PPVをスピンコーティングし、AI電極を蒸着してEL素子を完成させた。

作製した2層積層型素子に、電圧30Vを印加したところ、17mA/cm²の電流密度で、輝度0.09cd/m²の黄橙色の発光が確認された。発光スペクトルは実施例2と同様であった。

実施例 4

実施例1と同様にしてPAnを製膜して電荷輸送層とした。さらに、その上に実施例2と同様に

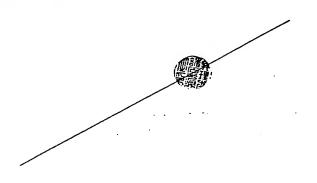
してHO-PPVをスピンコーティングし、AI電 極を蒸着して素子を完成させた。

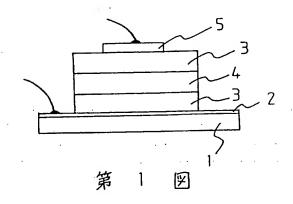
作製した 2 層積層型素子に、電圧 50 V を印加したところ、 2mA/cm²の電流密度で、輝度 0,04cd/m²の黄橙色の発光が確認された。発光スペクトルは実施例 2 と同様であった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一実施例の概念的な断面構造を表す。

1····透明基板、2····透明電極、3,····電 荷輸送層、4····発光層、5····電極





【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成10年(1998)10月6日

【公開番号】特開平3-273087

【公開日】平成3年(1991)12月4日

【年通号数】公開特許公報3-2731

【出願番号】特願平2-75225

【国際特許分類第6版】

C09K 11/06 C08G 61/02 NLF 61/12 NLJ 73/00 NTB H05B 33/14 [FI] C09K 11/06 C08G 61/02 NLF 61/12 NLJ 73/00 NTB

H05B 33/14

手統補正書 (自発)

平成9年3月/9日

188

特許庁長官殿

1. 事件の表示

平成2年特許顧第75225号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出題人

住所 大阪市中央区北浜四丁目5番33号

名称 (209) 住友化学工業株式会社

代表者 森 英雄

3. 代理人

住所

大阪市中央区北级四丁目5番33号

名称: 住灰化学工築株式会社内

氏名 弁理士(9328) 久保山 隆

4. 補正により増加する禁収項の数

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の擂

6. 補正の内容

別紙の通り

別紙

特許請求の範囲

(1) 少なくとも…方が透明または半透明である一対の電極間に発光層および電 荷輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、電荷輸送層とし て一般式(1)

-Ar-B- (1)

Ar: 炭素数 6以上の芳香族炭化水素基、または炭素数 4以上のヘテロ環芳 西族炭化水素基、

B:-CH=CH-基あるいは-NH-基

で示される繰り返し単位を有する導電性高分子を用いることを特徴とする有機エ レクトロルミネッセンス来子。

- (2) 等電性高分子がポリーpーフェニレンピニレン、ポリー2。5ージアルキルーpーフェニレンピニレン、ポリー2。6ージアルコキシーpーフェニレンピニレン、ポリー2。5ーチエニレンピニレン、ポリー2。5ーチエニレンピニレン、ポリアニリン<u>家たはポリアニリン 競導体</u>である顔求項1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- (3) 耐求項1記載の有機エレクトロルミキッセンス素子において、Bがピニレン基であり、かつArがpーフェニレン、2,5ージアルキルーpーフェニレン、2,5ージアルコキシーpーフェニレン、2,6ーチエニレン、2,6ーナフタレンジイル、検索数1~22のアルキル基が一もしくは二置換したpーフェニレン、検索数1~22のアルコキシ基が一もしくは二置換したpーフェニレン、検索数1~22のアルコキシ基が2,5位に二置換したpーフェニレン、または検索数1~22のアルコキシ基が2,5位に二置換したpーフェニレンであることを検徴とする有機エレクトロルミキッセンス素子。
- (4) 請求項1記載の有様エレクトロルミネッセンス素子において、導電性高分子が、アニリンまたはアニリン誘導体を、電無酸化食合あるいは化学酸化食合することにより得られるポリアニリンまたはポリアニリン誘導体であることを特徴とする有様エレクトロルミネッセンス素子。

以上

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.